

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-182737

(43)Date of publication of application : 10.11.1982

(51)Int.Cl.

G03C 1/78

(21)Application number : 56-067831

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1981

(72)Inventor : YABE MASAO  
NARUO KYOICHI  
ONO KAZUHIRO

## (54) MANUFACTURE OF CELLULOSE ESTER BASE FOR USE IN PHOTOGRAPHIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce viscosity of an organic solvent solution by reducing a content of an alkali earth metal in cellulose ester.

CONSTITUTION: After the content of an alkali earth metal in cellulose ester has been reduced to  $\leq 30$ ppm, said ester is dissolved in an organic solvent, and this solution is cast to produce a cellulose ester base. About 50W100ppm alkali earth metal is contained in cellulose triacetate prepared by a manufacturing method such as an acetic acid process. Reduction of this metal to  $\leq 30$ ppm lowers the viscosity of a cellulose triacetate solution, facilitating manufacture of the film base. To remove said metal, 10g cellulose triacetate is dissolved in 100g glacial acetic acid, and precipitated by adding 1,000g water to the solution being stirred, taken out, and dried at 110° C for one day.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57—182737

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 1/78

識別記号

庁内整理番号  
7124—2H

④ 公開 昭和57年(1982)11月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 写真感光材料用セルロースエステル支持体の  
製造方法

① 特 願 昭56—67831

② 出 願 昭56(1981)5月6日

⑦ 発 明 者 矢部雅夫

富士宮市大中里200番地富士写  
真フィルム株式会社内

⑫ 発 明 者 成尾匡一

⑦ 発 明 者 小野和宏

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑪ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

⑭ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 写真感光材料用セルロースエ  
ステル支持体の製造方法

2. 特許請求の範囲

セルロースエステル中のアルカリ土類金属含有  
量が30 ppm 以下である該セルロースエステル  
の有機溶剤溶液から支持体を作成する事を特徴と  
する写真感光材料用セルロースエステル支持体の  
製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、写真感光材料用セルロースエステル  
支持体の製造方法に関するものであり、特にセル  
ロースエステル中の金属含有量を低減させ、小さ  
な粘度のセルロースエステルの有機溶剤溶液を得、  
該溶液からセルロースエステル支持体を製造する  
方法に関するものである。

従来、写真感光材料に用いられるセルロースエ  
ステル支持体としてはセルロースアセテート、セ  
ルロースアセテートブタレート、セルロースアセ  
テートプロピオネートなどが挙げられる。このう

ち、寸法安定性、透明性、光沢が優れている事か  
ら、セルローストリアセテートが多用されている。

セルローストリアセテートフィルムは溶液法に  
よる製造方法としては、通常結合酢酸量5%以上  
のセルロースアセテートを低級炭化水素塩化物  
(例えばメチレンクロライド)と低級脂肪族アル  
コール(例えば、メタノール、エタノール、ノー  
プロパノール、イソプロパノール、ノープタノー  
ル)との混合溶剤に溶解し、適宜な可塑剤、場合  
によっては染料を添加し、口通、脱泡、粘度(濃  
度)調整等の精製工程を経て製膜機に供給し、  
次いで、該精製溶液を適当な成型装置により移動  
する支持体上に皮膜状に押し出し、(一般に、流  
延操作と称され、又、移動支持体としては回転す  
る円筒面、又は無端帯の表面が用いられる。)支  
持体がほぼ一回転する間に前記の溶液皮膜から溶  
剤を蒸発させ、生成した膜面皮膜を支持体面から  
剥ぎ取り、次いで適当な乾燥装置により剥離皮膜  
から残余の溶剤を蒸発させる過程が採られる。

従つて、セルローストリアセテートフィルムを

製造する方法においては、セルローストリアセテート原料が容易に均一な溶液となり、該セルローストリアセテート溶液に添加される可塑剤、染料が容易に均一に混合し、該溶液が容易に口過、脱泡され、該溶液が容易に成型装置から移動する支持体上に押し出され、該溶液皮膜から容易に溶剤が蒸発する事が工業的に大いに有益である。

前述のような製造上の有益性を達成する方法として、セルローストリアセテート溶液の粘度を小さくする事が挙げられる。

一般に、セルローストリアセテート溶液の粘度は、セルローストリアセテート原料の重合度を小さくする、そして/または該溶液の濃度を小さくする事により小さくする事ができる。

しかくながら、セルローストリアセテート原料の重合度を低下させる事は前述のような製造方法で作成したフィルムの機械的強度が重合度を低下させるに伴ない劣化するため、好ましくない。

また、セルローストリアセテート溶液の濃度を低下させる事は、前述した製造工程中の流延操作

ポンプを使用しなければならない。従つて、設備的にも、コストの面からも不利である。また、安全面においても口圧を上げると該溶液が噴き出す危険性があり不都合である。

(5) 該溶液中に存在する気泡を抜く際、該溶液温度を上げるそして/または圧力をかけるので前述(4)と同様な不都合を生じる。また、該溶液を放置して脱泡する際には長時間かかる。

(6) 該溶液を成型装置から移動する支持体上に押し出す際、押し出す速度を増すと成型装置において該溶液の流れが乱れ該脱泡された溶液がレベリングしにくく最終的なフィルムは実用に供する事ができない。従つて押し出す速度を該溶液の流れがなくなるまで下降させねばならないため、工業的にははなはだ不利益をもたらす。

本発明の目的は、第一に、セルローストリアセテート原料の重合度及び該溶液の濃度を低下せず、小さな粘度の溶液を実現するセルローストリアセテート原料を用いたセルローストリアセテート支持体の製造方法を提供する事にある。

## 特開昭57-182737(2)

後に溶剤を蒸発させる過程において高い乾燥温度そして/または長い乾燥長を必要とするため、製造工程上ははなはだ不都合である。

従つて、通常は大きな粘度のセルローストリアセテート溶液を使用しているのが現状であるが、そのため現状の製造工程においては、

(1) セルローストリアセテート溶液を調整する際セルローストリアセテート溶液の攪拌効率が悪く、均一な溶液とするのに長時間を必要とする。

(2) 該溶液に可塑剤、染料を添加した際均一に混合するのに長時間かかる。

(3) 該溶液を輸送する配管での抵抗が大きいため、配管を太くしなければならない。そのため広い空間が必要となり設備的にははなはだ不都合を生じる。また、輸送する際に大きな出力の送液ポンプを使用するため、コストの面からも不利である。

(4) 該溶液より異物(未溶解セルローストリアセテート、ゴミ等)を口過する際口圧を上げなければならないので丈夫な耐圧設備と大出力の送液

第二に、高速でも成形できる溶液を実現するセルローストリアセテート原料を用いたセルローストリアセテート支持体の製造方法を提供する事にある。

第三に、機械的強度のすぐれた支持体を実現するセルローストリアセテート原料を用いたセルローストリアセテート支持体の製造方法を提供する事にある。

第四に、写真性に何ら影響しないセルローストリアセテート原料を用いたセルローストリアセテート支持体の製造方法を提供する事にある。

本発明者らは、鋭意研究の結果、セルロースエステル中のアルカリ土類金属含有量がセルロースエステルの溶液粘度に重要な作用を与える事を見出した。

本発明は、セルロースエステル中のアルカリ土類金属含有量が $10ppm$ 以下である該セルロースエステルの有機溶剤溶液から支持体を作成する事を特徴とする写真感光材料用セルロースエステル支持体の製造方法に関するものである。

特開昭57-182737(3)

一般に、酢酸法のようなセルローストリアセテート製造方法により製造されたセルローストリアセテート中には約50~100ppmのアルカリ土類金属が含有されている。ここに酢酸法とはセルロースに無水酢酸と硫酸を添加することによりセルロースをアセチル化するのであるが、しかる後に用いた硫酸を中和する為に酢酸カルシウム、又は酢酸マグネシウム等を用いる。その為、酢酸法によるセルロースアセテート中にはカルシウム、又はマグネシウムの如きアルカリ土類金属が含有されることになる。このアルカリ土類金属含有量を50ppm以下にした所驚くべき事に該セルローストリアセテート溶液の粘度は著しく低下した。該溶液の粘度は、アルカリ土類金属含有量が50ppm以下の範囲では含有量低下に伴ない低下した。

本発明にかかるセルロースエステルとしては、セルロースアセテート、セルロースアセテートブタレート、セルロースアセテートプロピオネート等が好ましく使用されるが、特に好ましくは重合

度250~400、結合酢酸量54~62%のセルロースアセテートが好ましい。

可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、ジフェニルジフェニルホスフェート、ジメトキシエチルフタレート、エチルフタリルエチレングリコール等があるが、本発明の技術にはこれらはいずれのものであつても効果は減じない。

添加量は、セルロースエステルに対し、5~20重量%が好ましく用いられる。

溶剤としては、メチレンクロライドのような低級脂肪族炭化水素塩化物、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールのような低級脂肪族アルコールが好ましく用いられる。また、低級脂肪族アルコールは、メタノール、エタノール単独のほか、メタノール、n-ブタノール、エタノール、n-ブタノール等の組合せも好ましく用いられる。溶剤比率としては、メチレンクロライド80~100重量%、低級脂肪族アルコール0~20重量%が好ましく用いられる。

該セルロースエステルの濃度は、10~50重量%が好ましく用いられる。

該セルロースエステル溶液には、必要に応じアルカリ土類金属を含まない染料、前述の溶剤に溶解するポリマー等を添加する事ができる。

#### <アルカリ土類金属除去方法>

アルカリ土類金属を含有するセルローストリアセテートからアルカリ土類金属を除去し50ppm以下にする方法の1例は次の通りである。

セルローストリアセテート10gを氷酢酸1,000gに溶解させる。次いで該酢酸溶液を攪拌しながら、1,000gの水を加え、セルローストリアセテートを沈殿させる。沈殿したセルローストリアセテートをろ過により取り出し、110°Cで一昼夜乾燥させる。

#### <実施例1>

下記内容のセルロースアセテートに可塑剤としてトリフェニルホスフェート/ジフェニルジフェニルホスフェート=3/1(重量比)混合物をセルロースアセテートに対し10重量%添加し、メ

チレンクロライド/メタノール=9/1(重量比)の混合溶剤で20重量%の濃度のセルロースアセテート溶液を作成し、その粘度を20°Cで落球法により測定した。

〔落球法：鋼球：5/16 inch、比重7.78  
ガラス筒：内径1.00 inch、落下距離：  
10.0 inch〕

試料	重合度	膨化度	アルカリ土類金属含有量	粘度
試料 A	300	61.0	87ppm	1300#1X
B	300	61.0	33ppm	1230#1X
C	300	61.0	30ppm	700#1X
D	300	61.0	4ppm	620#1X
E	250	61.5	50ppm	620#1X
F	250	61.5	33ppm	600#1X
G	250	61.5	30ppm	310#1X
H	250	61.5	4ppm	280#1X

度は、重合度がDの方がBより50高いにも拘ず、  
50m/minと同一であつた。

しかし、流延により得られたフィルムの機械的  
強度は、次に示すように試料Bの方がDより劣つ  
ていた。

	引裂強度 (g/100μ)	耐折強度 (回/100μ)
試料 D	42g (n=7)	83回
B	33g (n=7)	55回

	破断応力 (Kg/mm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)
	11.5Kg/mm <sup>2</sup>	40%
	11.5Kg/mm <sup>2</sup>	33%

尚、本発明に供されるセルロースアセテートフ  
ィルムに下塗を施とし、カラー用写真乳剤を塗布  
した所、写真性には何ら影響を与えなかつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社  
代理人 弁理士 深沢敏男  
(他ノ名)

特開昭57-182737(4)

試料B、C、Dは試料Aを前述記載の如くアル  
カリ土類金属除去処理した。

試料F、G、Hは試料Eを前述記載の如くアル  
カリ土類金属除去処理した。

試料A、Bを比較してみるとアルカリ土類金属  
が、87ppmから33ppmに減少しているにも  
かかわらず粘度は1300ポイズから1230  
ポイズと粘度の差は少ない。ところが試料Cの如  
くアルカリ土類金属を30ppmにすると驚くべ  
き事に粘度は試料Aの約半分になつた。

また、試料E、Fを比較してみると、アルカリ  
土類金属が50ppmから33ppmに減少して  
も粘度は620ポイズから600ポイズとあまり  
減少していない。ところが試料Gの如くアルカリ  
土類金属を30ppmにすると驚くべき事に粘度  
は試料Aの約半分になつた。

また、試料Dは重合度が300であるにもか  
かわらず、試料Eの重合度250の粘度と同じ値を  
示した。

試料D、Eを流延した所、ドープ流の乱れる速

## 手続補正書

昭和56年 7月8日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示 昭和56年 特願 第 67831 号
2. 発明の名称 セルロースエステル支持体の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 賢

4. 代理人 〒106  
居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フイルム株式会社 内  
氏 名 弁理士 (6642) 栗沢敏男

電 話 (A02) 2537



~ (1) (5)

5. 補正の対象 明細書の「発明の名称」の欄、  
「特許請求の範囲」の欄、  
「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 願書の発明の名称の欄を「セルロースエステル支持体の製造方法」に訂正する。
- (2) 明細書第1頁2行目の発明の名称の欄を「セルロースエステル支持体の製造方法」に訂正する。
- (3) 明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙の通り補正する。  
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。
- (4) 第1頁11行目の「写真感光材料用」を削除する。
- (5) 第1頁13行目の「事ができない」の後に「特に写真感光材料用支持体として不適なものしか得られない。」を挿入する。
- (6) 第4頁8行目の「事にある。」の後に「第四に表面の均一性の高いセルローストリアセター

特開昭57-182737(5)  
ト支持体の製造方法を提供することにある。」を挿入する。

(7) 第4頁9行目の「第四に」を「第五に」と補正する。

(8) 第4頁20行目の「関するものである。」の後に「本発明は特に写真感光材料用支持体に適用した場合きわめて有用である。」を挿入する。

別 紙

特許請求の範囲

「セルロースエステル中のアルカリ土類金属含有量が50ppm以下である該セルロースエステルの有機溶剤溶液から支持体を作成する事を特徴とするセルロースエステル支持体の製造方法。」